

# 实验室误差分析解读

## 第一部分 误差理论简介

在日常检测工作中，我们虽然有最好的检验方法、有检定合格的仪器设备、有满足检验要求的环境条件和熟悉检验工作的操作人员，但是，得到的检验结果却往往不可能是绝对准确的，即使是同一检测人员对同一检测样品、对同一项目的检测，其结果也不会完全一样，总会产生这样或那样的差别，也就是说，任何物理量的测定，都不可能是绝对准确的，在测得值与真实值之间总是或多或少的存在着差别，这就是误差。

误差是客观存在的，用它可以衡量检测结果的准确度，误差越小，检测结果的准确度越高。

### 一、术语和定义

---

#### 1 准确度

准确度指，检测结果与真实值之间相符合的程度。(检测结果与真实值之间差别越小，则分析检验结果的准确度越高)

## 2 精密度

精密度指，在重复检测中，各次检测结果之间彼此的符合程度。(各次检测结果之间越接近，则说明分析检测结果的精密度越高)

## 3 重复性

重复性指，在相同测量条件下，对同一被测量进行连续、多次测量所得结果之间的一致性。

重复性条件包括：相同的测量程序、相同的测量者、相同的条件下，使用相同的测量仪器设备，在短时间内进行的重复性测量。

## 4 再现性(复现性)

在改变测量条件下，同一被测量的测定结果之间的一致性。改变条件包括：测量原理、测量方法、测量人、参考测量标准、测量地点、测量条件以及测量时间等。

如，实验室资质认定现场操作考核的方法之一：样品复测即是样品再现性(复现性)的一种考核、样品复测包括对盲样(即标准样品)的检测，也可以是对检验过的样品、在有效期内的再检测。或是原检测人员或是重新再安排检测人

员。※ 通常再现性或复现性好，意味着精密度高。精密度是保证准确度的先决条件，没有良好的精密度就不可能有高的准确度，但精密度高准确度不一定高；反之，准确度高，精密度必然好。

## 二、误差的种类、来源和消除

---

根据误差的来源和性质，误差可以分为以下几种：

### 1 系统误差(又称规律误差)

#### 1.1 系统误差的定义

※ 系统误差是指，在偏离检测条件下，按某个规律变化的误差。

※ 系统误差是指，同一量的多次测量过程中，保持恒定或可以预知的方式变化的测量误差。

#### 1.2 系统误差的特点

系统误差又称可测量误差，它是由检测过程中某些经常性原因引起的，再重复测定中会重复出现，它对检测结果的影响是比较固定的。

#### 1.3 系统误差的主要来源

#### a)方法误差

主要由于检测方法本身存在的缺陷引起的。如重量法检测中，检测物有少量分解或吸附了某些杂质、滴定分析中，反应进行的不完全、等当点和滴定终点不一致等；

#### b)仪器误差

由仪器设备精密度不够，引起的的误差。如天平(特别是电子天平，在 0.1-0.9mg 之间)、砝码、容量瓶等；

#### C)试剂误差

试剂的纯度不够、蒸馏水中含的杂质，都会引起检测结果的偏高或偏低；

#### d)操作误差

由试验人员操作不当、不规范所引起的的误差。如，有的检验人员对颜色观察不敏感，明明已到等当点、颜色已发生突变，可他却看不出来；或在容量分析滴定读数时，读数时间、读数方法都不正确，按个人习惯而进行的操作。

### 1.4 系统误差的消除

#### a)对照试验

即用可靠的分析方法对照、用已知结果的标准试样对照(包括标准加入法),或由不同的实验室、不同的分析人员进行对照等。(实验室资质认定要求做比对计划,如人员比对、样品复测及实验室之间的比对等都属于比对试验)。

#### b)空白试验

即在没有试样存在的情况下,按照标准检测方法的同样条件和操作步骤进行试验,所得的结果值为空白值,最终,用被测样品的检验结果减去空白值,即可得到比较准确的检测结果。(即实测结果=样品结果-空白值)(再例:重量法中的空白坩埚)。

#### c)校正试验

即对仪器设备和检验方法进行校正,以校正值的方式,消除系统误差。

被测样品的含量 = 样品的检测结果 × 标样含量/标样检测结果

公式中: 标样含量/标样检测结果 — 即校正系数 K

例题:若样品的检测结果为 5.24,为验证结果的准确性,检测时带一标准样品,已知标准样品含量为 1.00,则检测的结果可能出现三种情况:

a)检测结果 > 1.00 假设标样(标物)检测结果为: 1.05

b)检测结果 = 1.00 假设标样(标物)检测结果为: 1.00

c)检测结果 < 1.00 假设标样(标物)检测结果为: 0.95

校正系数 K 分别为:

a)校正系数为:  $K = 1.00 \div 1.05 = 0.95$

(检测结果 > 标准值, 则校正系数 < 1)

b)校正系数为:  $K = 1.00 \div 1.00 = 1.00$

(检测结果 = 标准值, 则校正系数 = 1)

c)校正系数为:  $K = 1.00 \div 0.95 = 1.05$

(检测结果 < 标准值, 则校正系数 > 1)

通过校正后, 其真实结果应分别为:

a) $5.24 \times 0.95 = 4.978 \approx 4.98$

(点评:  $\because$  标样检测结果高于标样明示值, 则说明被检样品检测结果也同样偏高,  $\therefore$  为了接近真值, 用 < 1 的校正系数进行校正, 其结果肯定比原检测值低)

b) $5.24 \times 1.00 = 5.240 = 5.24$

c)  $5.24 \times 1.05 = 5.502 \approx 5.50$

(点评：∵ 标样检测结果低于标样明示值，则说明被检样品检测结果也同样偏低，∴为了接近真值，用 $>1$ 的校正系数进行校正，其结果肯定比原检测值高)

【检测结果的校正非常重要，特别是在检测结果的临界值时，加入了校正系数后，结果的判定可能由合格→不合格，也可能由不合格→合格两种完全不同的结论，尤其是对批量产品的判定有着更重大的意义】

## 2 误差偶然(随机误差、不定误差)

### 2.1 误差偶然(也称随机误差、不定误差)定义

偶然误差指，由于在测定过程中一系列有关因素微小的随机波动而形成的具有相互抵偿性的误差。

### 2.2 误差偶然(随机误差、不定误差)特点

误差偶然(随机误差、不定误差)特点就个体而言是不确定的，产生的这种误差的原因是不固定的，它的来源往往也一时难以察觉，可能是由于测定过程中外界的偶然波动、仪器设备及检测分析人员某些微小变化等所引起的，误差的绝对值和符号是可变的，检测结果时大时小、时正时负，带有偶然性。但当进行很多次重复测定时，就会发现，误

差偶然(随机误差、不定误差)具有统计规律性,即服从于正态分布。

如果用置信区间  $[-\Delta, \Delta]$ , 来限制这条曲线(因为我们不可将试验无限次的做下去,即使做得再多,检测结果的误差愈来愈接近于零,但永远也不会等于零),这样得到截尾正态分布,该正态分布图较好地描述了符合该类分布的偶然误差(随机误差,不定误差)出现的客观规律,且具有以下的基本性质(偶然误差的四性)。

a)单峰性:绝对值小的误差比绝对值大的误差,出现的机会多得多( $\pm 1\sigma$ 占 68.3%)

b)对称性:绝对值相等的正、负误差出现的概率相等;

c)有界性:在一定条件下,有限次的检测中,偶然误差的绝对值不会超出一定的界限;

d)抵偿性:相同条件下,对同一量进行检测,其偶然误差的平均值,随着测量次数的无限增加,而趋于零。

【抵偿性是偶然误差最本质的统计特性,凡有抵偿性的误差都可以按偶然误差处理】。

显然,从误差的曲线本身就提供了决定了这类误差的理论根据,即用在相同条件下的一系列测量数值的算术平均值来表示分析结果,这样的平均值是比较可靠的。但,在实际工作中,进行大量的、无限次的测定显然是不真实的。因而,必须根据实际情况、根据对检测结果要求的不同,采取适当的检测次数。

采用数理统计方法以证明:

标准偏差在 $\pm 1\sigma$ 内的检测结果,占全部结果的 68.3 %;

标准偏差在 $\pm 2\sigma$ 内的检测结果,占全部结果的 95.5 %;

标准偏差在 $\pm 3\sigma$ 内的检测结果,占全部结果的 99.7 %;

而误差 $> \pm 3\sigma$ 内的检测结果,仅占全部结果的 0.3 %;

而且,由正态分布曲线可以看出, $\sigma_3 > \sigma_2 > \sigma_1$ , $\sigma$  值愈小,曲线愈陡,偶然误差的分布愈密集,反之, $\sigma$  值愈大,曲线愈平坦,偶然误差的分布就愈分散。

### 3 粗大误差(简称粗差、也称过失误差、疏忽误差)

#### 3.1 粗大误差定义:

※ 粗大误差指,在一定测量条件下,测量值明显偏离实际值所形成的误差(亦称离群值)。

※ 粗大误差指,明显超出测定条件下预期的误差,即是明显歪曲检测结果的误差。

### 3.2 粗大误差的来源

产生粗大误差的原因有主观因素，也有客观因素。例如，由于实验人员的疏忽、失误，造成检测时的错读、错记、错算或电压不稳

定到致使仪器波动导致检测结果出现的异常值等。含有粗大误差的检测结果成为“坏值”，坏值应想办法予以发现和剔除。

### 3.3 粗大误差的消除

剔除粗大误差最常用的方法是莱依达(即 3S)准则(3S 即 3 倍的标准偏差)，该准则要求检测结果的次数不能小于 10 次，否则不能剔除任何“坏值”，对于非从事计量检测工作而言，进行检验 10 次以上的分析化学不太现实，因此，我们采取 4 法和 Q 检验法。在后面将逐一以介绍。

以上我们较详细的介绍了系统误差、偶然误差及粗大误差。区别三类误差的主要依据是人们对误差的掌握程度和控制的程度，能掌握其数值变化规律的，则认为是系统误差；掌握其统计规律的，则认为偶然(随机)误差；实际上未掌握规律的认为是粗大误差。由于掌握和控制的程度受到需要和可能两方面的制约，当检测要求和观察范围不同时、掌

握和控制的程度也不同,就会出现同一误差在不同的场合下属于不同的类别。因而,系统误差与偶然误差没有一条不可逾越的明显界限(只能是一个过渡区)。而且,两者在一定条件下可能互相转化。例如,某一产品,由于其用途不同其精度要求也不同,对于精度要求高的,出现的粗大误差,对于精度要求低的产品而言属于随机误差。同样,粗大误差和数值很大随机误差间的也没有明显的界限,也存在类似的转化。因而,如果想刻意的划定不同类别间的误差的界限,是没有必要的。

### **三 、 误差理论在质量控制中的应用**

---

利用误差理论对日常检验工作进行质量控制,有着重要的意义。如在《实验室资质认定评审准则》的 5.7 结果质量控制中的 5.7.1 提出了质量控制的几种方法:

- a)定期使用有证标准物质,开展内部质量控制;
- b)参加实验室之间的比对或能力试验;
- c)使用不同的方法进行重复性检测;
- d)对留存样品进行再检测;
- e)分析同一样品不同特性结果的相关性。

### 3.1 利用系统误差和偶然误差对日常检验工作进行质量控制

为保证检测结果的稳定性和准确性，通过用标准物质进行质量监控，具体的做法是：用一标准物质或用检测结果稳定、均匀的在有效期内的样品，在规定的时间内，对同一(标物)样品进行重复检测，将检测结果汇成曲线，

通过坐标上检测点的结果，将其联成线，通过曲线可判定误差的类型：

a)假设我们每 10 天检测一次，共有 10 个点，而这 10 个点在标准值之间上下波动，无规律可言，则说明是偶然误差，是正常状态；

b)当检测的结果呈现出规律性，或在真值线以上、或在真值线以下、或呈现一条斜线，则视为出现了系统误差，这种情况下，应查找出现系统的原因，并找到消除系统误差的原因。

### 3.2 参加实验室间比对和能力验证

a)实验室间比对

参加实验室之间的比对，也是进行质量控制的一种方法，在进行实验室比对时，应充分考虑比对样品的均匀度及稳定性，如果比对样品满足不了以上条件，则比对结果毫无意义。

b)能力验证是指，利用实验室检测数据的的比对，确定实验室从事特定测试活动的技术能力。能力验证一般由省级以上技术监督局或国家认监委组织。

### 3.3 使用不同的方法进行重复性检测

通过使用不同的检测方法，用同一样品、同一检测人员、相同环境条件下进行的重复性检测，以减少检测方法带来的系统误差。

### 3.4 对留存样品进行再检测

对留样进行再检测，即实验室资质认定现场考核方法之一，称之为“样品复测”。样品复测包括“盲样检测”即用已知结果的标准物质进行的检测;另一种样品复测的方法，即在样品的有效期内，对样品进行的再检测。样品的再检测是考核样品结果的复现性或再现性，即在不同时间、不同人员(也可是原检测人员)、不同地点及不同检测方法等，

通过样品的复现性用以考核检测人员独立操作的能力，通过结果误差的分析，对实验室的质量进行有效控制。

### 3.5 分析同一样品不同特性结果的相关性

每个产品或样品的各项结果都有相关性，正如人的正常高度和体重有一定的比例一样，当过重或过轻都不正常一样。如酱油的全氮与氨基酸态氮有一定的比例关系，其关系为正比关系、电流和电阻有一定的关系，其关系是反比关系一样，任何样品或产品不同特性结果都有相关性，通过特性结果的相关性，可判断产品的正常与否，正如一份发酵酒，如果它的固形物很低，而含糖量又符合要求，其特性结果的相关性存在问题，就应考虑产品的质量问题了。

## 第二部分 有效数字及其运算

### 一、有效数字及其有效数字的保留

---

#### 1 有效数字的定义

有效数字指，保留末一位不准确数字，其余数字均为准确数字。有效数字的最后一位数值是可疑值。

如：0.2014 为四位有效数字，最末一位数值 4 是可疑值，而不是有效数值。

再如：1g、1.000g 其所表明的量值虽然都是 1，但其准确度是不同的，其分别表示为准确到整数位、准确到小数点后第三位数值。因此有效数值不但表明了数值的大小，同时反映了测量结果的准确度。

## 2 有效数字的表留

由于有效数字最末一位是可疑值，而不是准确值。因此，计算过程中，计算的结果应比标准极限或技术指标规定的位数要求多保留一位，最后的报出值应与标准对定的位数相一致。

如：在标准的极限数值(或技术指标)的表示中， $\times \times \geq 95$  表明结果要求保留到整数位。因此，计算结果一定要保留到小数点后一位，最后再修约到整数位，如计算结果为 94.6 报出结果为 95(-);因为 94.6 结果的 0.6 为可疑值，要想保留到整数位结果为准确值，计算结果必须要多保留一位。

如，分析天平的分辨率为 0.1mg(即我们常说的万分之一天平)，如果我们称取的量是 10.4320g.，则实际的称取结

果结果为  $10.4320 \pm 0.0002\text{g}$ (万分之一的天平误差)。因为再精确的仪器设备都有误差，因此，在重量法中，如果检验方法中要求：直至恒重，即前后两次差不大于  $0.0002\text{g}$  即为恒重了。(讲电子天平的准确度)

如 GB/T601-2002《化学试剂标准滴定溶液的制备》，要求保留 4 为有效数字，因此在标定计算结果中，应保留 5 位有效数字，最后再修约到 4 为有效数字(如果直接保留到 4 为有效数字，实际上是保留了三位有效数字，因最后一位是可疑值，则由标准溶液的浓度的不准确，会引进系统误差。

## 二、“0”在数字中的作用

---

“0”作为一个特殊的数字，在数值的不同的位置，有着不同的作用，只有明确了“0”在数字中的作用，才能更好的掌握有效数字及其加减乘除的运算规则。“0”在数字中不同的位置，有不同的作用，根据“0”在数字的位置，起三种作用。即定位(无效)、定值(有效)及不确定作用。

### 2.1 定位(无效)

当“0”在小数点后,又在数字之前(前提:小数点前为“0”)时,为定位。如:0.0001(数字前4个零)0.02040(数字前2个零)均为定位作用;

## 2.2 定值(有效)

当“0”在小数点后的数值中间或数尾(前提:小数点前必为“0”)时。如:0.002040.300020

当“0”在小数点后,而小数点前为非“0”时。如1.0001.0204

均为有效作用

## 2.3 不确定作用:当“0”在整数后。

如:4500有效数值是几位?回答是:不确定

将4500用三为有效数字表示: $0.450 \times 10^4$   $4.50 \times 10^3$

将4500用四为有效数字表示: $0.4500 \times 10^4$   $45.00 \times 10^2$

## 三、 数字修约规则(GB8170)

---

3.1 数字修约规则 例题:将下列各数修约到小数点后一位数。

修约前 修约后

四舍六如五考虑, 12.44 12.4

12.46 12.5

五的情况有三种 : 12.35 12.4

五后为零看前位, 12.45 12.4

五前为奇要进一 12.451 12.5

五前为偶要舍去,

五后非零则进一。

### 3.2 检验结果的修约

根据技术标准的指标要求, 在原始记录中, 通常检验计算的结果应比标准规定的位数要多保留一位, 但被多保留的一位数值, 应该体现出修约的情况, 或一步修约到位, 但不能存在连续修约的现象

a) 检验结果修约后, 应体现出修约的情况

如 标准值  $\times\times < 0.5$

检测结果为: 0.456 第 1 步修约: 0.46(-)(四舍六入)

报出值: 0.5(-) 判定: 合格

如: 标准值  $\times\times \geq 15$

检测结果为: 14.55 第 1 步修约: 14.6(-) 报出值: 15(-)

按全数值比较法(15(-))判定不合格、按修约值比较法(15)

判定合格

14.55(5 后非零要进一。讲评:在拟舍弃的数字中即 14.55 的第一个“5”,虽然“5”前为偶数,但“5”后非“0”,所以要进一。)

如,若检验结果为:14.35

第 1 步修约:14.4(+)(修约原则,四舍六入)报出结果:

14

最终的报出结果只有修约到标准值上时,才用+、-表示。

例题:将检验结果保留到整数位

检测值 修约值 报出值

15.4546 15.5(-) 15

16.5203 16.5(+) 17

17.5000 17.5 18

10.5020 10.5(+) 11

由以上例题可见,被多保留的数字的修约原则仍是四舍六五单双

b)一步修约到位(这种修约更直接和更直观)

例题:将下列结果修约到整数位

检测结果 报出值

15.4546 15

16.5203 17

17.5000 18

14.5500 15

10.5020 11

### c)不准连续修约

拟修约数字应在确定修约位数后，应一次修约获得结果，而不准多次修约即连续修约。

如 15.4546 一次修约结果为：15

※ 连续修约：15.455 — 15.46-15.5-16

※ 按多保留一位的修约法：15.5(-)

因为.5(-)

即修约后到 5(-)，但不足 5(<5)，所以不进，最终结果为 15。

## 四、数值的修约方

---

4.1 数值的修约方法有两种，即修约值比较法和全数值比较法

a)修约值比较法：数值修约后，体现不出数值的修约情况；

b)全数值比较法：数值修约后，能够体现出数值的修约情况。

## 4.2 如何选择修约值的方法

a)当检测项目牵涉到卫生指标、安全指标等，应首选用全数值比较法;

b)只有当检测结果修约到标准值上时，方采用全数值比较法。

举例：

标准值	检测结果	修约值比较法	判定	全数值比较法	判定
≤0.5	0.47	0.5	合格	0.5 ( - )	合格
	0.51	0.5	合格	0.5 ( + )	不合格
0.2 - 0.4	0.16	0.2	合格	0.2 ( - )	不合格
	0.34	0.3	合格	0.3	合格
	0.38	0.4	合格	0.4 ( - )	合格
	0.45	0.4	合格	0.4 ( + )	不合格

> 95	94.99	95	不合格	95 ( - )	不合格
	95.01	95	不合格	95 ( + )	合格
≥ 95	94.99	95	合格	95 ( - )	不合格
	95.01	95	合格	95 ( + )	合格

由上表可以看出，一般情况下全数值比较法严与修约值比较法。

## 五、加减乘除运算规则

---

### 5.1 加减法运算规则

在参与运算的各数中，以小数点后位数最少的的为准，其余各数均修约成比位数最少的要多一位，最终结果与位数最少的相一致。(与小数点位数有关)

例题 1:

$$\begin{aligned}
 &12.455 + 23.1 + 14.345 \\
 &= 12.46 + 23.1 + 14.34
 \end{aligned}$$

= 49.90 第 17 页

$\approx 49.9$

例题 2:

$2.155 + 0.0012 + 10.445 + 25.1$

$= 2.16 + 0.00 + 10.44 + 25.1$

$= 37.70$

$\approx 37.7$

例题 3:

$1.000 + 0.125 + 9.555 + 0.1$

$= 1.00 + 0.12 + 9.56 + 0.1$

$= 10.78$

$\approx 10.8$

例题 4:

$0.999 + 1.0 + 14.999 + 24.450$

$= 1.00 + 1.0 + 15.00 + 24.45$

$= 41.45$

$\approx 41.4$

例题 5:

$$\begin{aligned} &0.1 + 10.515 + 0.001 + 10.000 \\ &= 0.1 + 10.52 + 0.00 + 10.00 \\ &= 26.62 \\ &\approx 26.6 \end{aligned}$$

## 5.2 乘除(乘方、开方)法

在参与运算的各数中，以有效位数最少的为准，其余各数均修约成比有效位数最少的要多一位，最终结果与有效位数最少的相一致。(与有效位数有关)

例题 1:

$$\begin{aligned} &10.54 \times 1.001 \times 0.10 \\ &= 10.5 \times 1.00 \times 0.10 \\ &= 1.05 \\ &\approx 1.0 \end{aligned}$$

例题 2:

$$\begin{aligned} &0.1 \times 1.00 \times 0.101 \times 10.145 \\ &= 0.1 \times 1.0 \times 0.10 \times 10 \\ &= 0.10 \\ &\approx 0.1 \end{aligned}$$

例题 3:

$$\begin{aligned} &0.999 \times 1.00 \times 10.04 \times 0.0010 \\ &= 1.00 \times 1.00 \times 10.0 \times 0.0010 \\ &= 0.0100 \\ &= 0.010 \end{aligned}$$

例题 4:

$$\begin{aligned} &2.24 \times 0.5 \times 0.554 \times 0.5451 \\ &= 2.2 \times 0.5 \times 0.55 \times 0.55 \\ &= 0.33 \\ &\approx 0.3 \text{ 第 19 页} \end{aligned}$$

例题 5:

$$\begin{aligned} &2.5 \times 2.451 \times 2.255 \\ &= 2.5 \times 2.45 \times 2.26 \\ &= 13.8 \\ &\approx 14 \end{aligned}$$



医课汇  
公众号  
专业医疗器械资讯平台  
WECHAT OF  
HLONGMED



hlongmed.com  
医疗器械咨询服务  
MEDICAL DEVICE  
CONSULTING  
SERVICES



医课培训平台  
医疗器械任职培训  
WEB TRAINING  
CENTER



医械宝  
医疗器械知识平台  
KNOWLEDG  
ECENTEROF  
MEDICAL DEVICE



MDCPP.COM  
医械云专业平台  
KNOWLEDG  
ECENTEROF MEDICAL  
DEVICE